

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 09-031587

(43)Date of publication of application : 04.02.1997

(51)Int.Cl.

C22C 1/05

B22F 1/00

(21)Application number : 07-201582

(71)Applicant : SUZUKI MOTOR CORP

(22)Date of filing : 14.07.1995

(72)Inventor : YAMADA SHIGENORI  
SUZUKI NOBUAKI**(54) PRODUCTION OF HIGH STRENGTH ALUMINUM ALLOY****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To eliminate the use of the powder of aluminum oxide as a raw material by using a mixture of a water soluble organic solvent and water as a dispersant used in mechanical alloying treatment for aluminum-contg. powder.

**SOLUTION:** This aluminum alloy is composed of Al-contg. powder selected from pure Al powder and Al alloy powder and auxiliary reinforcing particle powder composed of at least one selected from the group of ceramics powder, intermetallic compounds and precursory composite body powder. The Al-contg. powder is mixed with the auxiliary reinforcing particle powder to form into a mixture. This mixture is subjected to mechanical alloying treatment for at least one time. A part of the Al powder or Al alloy powder is oxidized. This oxides are dispersed as reinforcing particles. The mechanical alloying treatment is executed by using a dispersant in which the volume mixing ratio of a water soluble organic solvent to water is regulated to >0 to 2. The percent ratio of the dispersant to the powdery mixture is regulated to 1 to 15. Since the Al oxide particles dispersed into the Al alloy are fine, the strength and hardness of the alloy improve.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

F-257-1 / TK0548-0P (7/10)  
 (サ-フレポートの2/19)  
 EPSR の 3/19)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-31567

(43) 公開日 平成9年(1997)2月4日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 2 C	1/05		C 2 2 C 1/05	C
B 2 2 F	1/00		B 2 2 F 1/00	E
				N

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平7-201582

(22) 出願日 平成7年(1995)7月14日

(71) 出願人 000002082

スズキ株式会社

静岡県浜松市高塚町300番地

(72) 発明者 山田 茂則

静岡県浜松市高塚町300番地 スズキ株式

会社内

(72) 発明者 鈴木 延明

静岡県浜松市高塚町300番地 スズキ株式

会社内

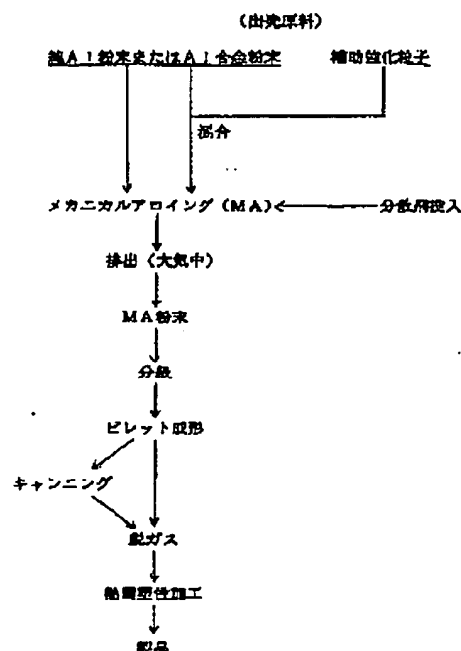
(74) 代理人 弁護士 奥山 尚男 (外4名)

(54) 【発明の名称】 高強度アルミニウム合金の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 より少ない工程数で、製造工程中に生成した微細な酸化アルミニウムの粒子が均一に分散した高強度アルミニウム合金を得る。

【解決手段】 純アルミニウム粉末またはアルミニウム合金粉末、あるいは、それに、セラミックス粉と、金属間化合物粉と、該金属間化合物の前駆複合体粉末とからなる群から選ばれる少なくとも一の補助強化粒子粉末を混合した混合物に、メカニカルアロイング処理を少なくとも1回行い、該処理中または該処理後に純アルミニウム粉またはアルミニウム合金粉の少なくとも一部を酸化させ、生成する酸化物を強化粒子として分散させることを含む高強度アルミニウム合金の製造方法において、該メカニカルアロイング処理において用いる分散剤として水溶性有機溶剤と水の混合物を用いることを特徴とする方法。



(2)

特開平9-31567

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 純アルミニウム粉末とアルミニウム合金粉末とからなる群から選ばれた少なくとも一の粉末からなるアルミニウム含有粉末、あるいは、セラミックス粉と、金属間化合物粉と、該金属間化合物の前駆複合体粉末とからなる群から選ばれた少なくとも一の粉末からなる補助強化粒子粉末を該アルミニウム含有粉末に混合した混合物に、メカニカルアロイング処理を少なくとも1回行い、該処理中または該処理後に純アルミニウム粉またはアルミニウム合金粉の少なくとも一部を酸化させ、生成する酸化物を強化粒子として分散させることを含む高強度アルミニウム合金の製造方法において、該メカニカルアロイング処理において用いる分散剤として水溶性有機溶剤と水の混合物を用いることを特徴とする高強度アルミニウム合金の製造方法。

【請求項2】 分散剤として利用される上記混合物の水溶性有機溶剤と水の体積混合比が、0より大きく、2以下であり、上記分散剤の体積量と上記粉末混合物の総重量の%比が1以上、15以下である、請求項1記載の高強度アルミニウム合金の製造方法。

【請求項3】 請求項1または2記載の高強度アルミニウム合金の製造方法により製造された高強度アルミニウム合金。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、粒径が $\mu\text{m}$ のオーダー以下の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末を原料として用いることなく、メカニカルアロイング法を利用して微細な $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子を均一に分散させたアルミニウム合金の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 アルミニウム酸化物の微粒子を分散させたアルミニウム合金は、軽量でかつ強度が高いことで知られている。このようなアルミニウム合金の製造方法としては、現在、0.1～3 $\mu\text{m}$ のサイズの $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末を $\text{Al}$ 粉末と共にメカニカルアロイングして、マトリックス中に当該 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子を均一に分散させる方法が主流である。

【0003】 しかし、出発原料の段階からサブミクロンに近い粒径の酸化アルミニウム( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )粒子を用いてメカニカルアロイング法により複合化しようとする、粒子の凝集が生じやすく、均一性が低下しやすい。また、このような酸化アルミニウムの微粉末は、取り扱いが難しく、コスト的にも無駄が多い。

【0004】 そのため、本発明者らは、特願平6-84010号において、上述のような酸化アルミニウムの微粉末を使用しない方法として、不活性ガス雰囲気中でメカニカルアロイングしたアルミニウムまたはアルミニウム合金の粉末を大気中に排出する工程を複数回繰り返すことで、主に排出時に粉末表面に形成された酸化被膜を

2

破砕し、同時にこれをアルミニウム・マトリックス中へ複合化することを特徴とする酸化物分散強化アルミニウム合金粉末の製造方法を開示した。この特願平6-84010号の方法においては、メカニカルアロイングの際に粉末の分散性の向上と潤滑効果を考慮して、分散剤として、メタノールまたはエタノールを用いる。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 この特願平6-84010号に記載された方法においては、酸化とメカニカルアロイングの工程を複数回繰り返す必要があり、十分な酸化アルミニウムの量を合金に分散させるためには、繰り返しの回数が大きくなる傾向があった。したがって、この繰り返しの回数を低減することが望まれていた。本発明の目的は、上記のような技術的背景に鑑み、出発原料として、酸化アルミニウム粒子を使用することなく、工程数を減らしつつ、微粒の酸化アルミニウム粒子がアルミニウム・マトリックス中に均一に分散したアルミニウム合金粉末を得る方法を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らのさらなる研究により、メカニカルアロイングの際に添加する分散剤として、水溶性有機溶剤と水の混合物を使用すると、工程数を増大させずに、生成される合金粉末中の酸化アルミニウムの量を増大させ得ることが分かった。すなわち、本発明は、純アルミニウム粉末とアルミニウム合金粉末とからなる群から選ばれた少なくとも一のアルミニウム含有粉末、あるいは、セラミックス粉と、金属間化合物粉と、該金属間化合物の前駆複合体粉末とからなる群から選ばれた少なくとも一の補助強化粒子粉末を該アルミニウム含有粉末に混合した混合物に、メカニカルアロイング処理を少なくとも1回行い、該処理中または該処理後に純アルミニウム粉またはアルミニウム合金粉の少なくとも一部を酸化させ、生成する酸化物を強化粒子として分散させることを含む高強度アルミニウム合金の製造方法において、該メカニカルアロイング処理において用いる分散剤として水溶性有機溶剤と水の混合物を用いることを特徴とする高強度アルミニウム合金の製造方法を提供する。

【0007】 本発明方法においては、メカニカルアロイング中に添加する分散剤として、水溶性有機溶剤と水の混合液を使用する。この水溶性有機溶剤としては、水に溶ける有機溶剤であれば広く利用できるものと考えられるが、メタノールやエタノールを含むアルコール類が好適に用いられる。炭素数が大きくなると好ましくないもので、炭素数は2以下の有機溶剤が最も好ましく、炭素数が4またはそれ以上の化合物は好ましくない。したがって、本発明に最も適した有機溶剤としては、メタノールが挙げられる。

【0008】 この分散剤として利用される水溶性有機溶

3

剤と水の体積混合比 (X) は、次の式で定義されるが、その値は、0より大きく、2以下であること ( $0 < X \leq 2$ ) が望ましい。

【0009】

【数1】  $X = \text{水量 (cc)} / \text{水溶性有機溶剤量 (cc)}$

【0010】 Xが2以上であっても、得られる製品の引張強さは向上しない。また、処理されるアルミニウム等の粉末の総量に対する、分散剤の添加量は、次の式で定義されるが、その値は、1以上、1.5以下 ( $1 \leq Y \leq 1.5$ ) が望ましい。

【0011】

【数2】  $Y = [\text{分散剤量 (cc)} / \text{処理される粉末の総重量 (g)}] \times 100$

【0012】 Yの値が1.5より大きくなると、分散剤による炭素添加量が大きくなり、生成される合金の性質に悪影響を及ぼす可能性がある。また、Yが1未満では、分散剤の効果が小さくなるため、得られた合金の均一性があまりよくない。

【0013】 なお、このような割合で調製され、分散剤として添加される水溶性有機溶剤に主として由来する、メカニカルアロイング後の粉末中の炭素量は、全重量の1重量%以下であることが望ましい。合金中の残留炭素量が1重量%程度を越えるなど、一般的に多すぎると、極端な脆化が生じるおそれがあるため、注意を要する。

【0014】 本発明における純アルミニウム粉末としては、純度が99.5%以上、好ましくは99.9%以上の粉末状のアルミニウムが用いられる。アルミニウム合金粉末としては、Mg、Zn、Cu、Si、Cr、Mn、Fe、Ti、Ni、Zrのうち少なくとも1種類以上の元素を合計で10重量%以上含有し、残りはアルミニウムと不可避免不純物からなる組成の合金が用いられる。いずれも、平均粒径が約150 $\mu\text{m}$ 以下のものが好ましい。

【0015】 補助強化粒子を併用する場合には、好ましい補助強化粒子としては、たとえば、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 等の酸化物、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{TiN}$ 、 $\text{AlN}$ 等の窒化物、 $\text{TiB}_2$ 等のほう化物、および/または、 $\text{Mg}_2\text{Si}$ 、 $\text{Al}_3\text{Ti}$ 、 $\text{TiAl}$ 、 $\text{Ti}_2\text{Al}$ 、 $\text{Fe}_3\text{Al}$ 、 $\text{Ni}_3\text{Al}$ 、 $\text{Al}_3\text{Ni}$ 等の金属間化合物粉末、あるいは、これらの金属間化合物の前駆複合体粉末を用いることができる。これらは、例示にすぎず、当業者に知られているアルミニウム合金用補助強化粒子であれば、いずれのものでも本発明において利用できるものであると考えられる。

【0016】 前記のセラミック粉末を使用する場合には、その粒子サイズは、1 $\mu\text{m}$ 以下のものが好ましい。金属間化合物またはその前駆複合体の粉末であるならば、メカニカルアロイングの進行につれて、経時的に破砕が生じるので、106 $\mu\text{m}$ 以下程度のサイズであればよい。

(3)

特開平9-31567

4

【0017】 補助強化粒子を用いる場合には、純アルミニウムまたはアルミニウム合金の粉末に混合する補助強化粒子の比率は、総粉末重量の40重量%以下が好ましい。40重量%以上では、靱性が極端に低下してしまい、実用的ではない。

【0018】 メカニカルアロイングは、上記の粉末を高エネルギー型ボールミルなどのメカニカルアロイング装置の容器内に投入し、アルゴン等の非酸化性雰囲気中で行う。粉末の分散性の向上および潤滑効果のために、分散剤を添加する。酸化アルミニウムの生成量を増大させるために、非酸化性ガスに空気を混入させた適度な酸化性を有する雰囲気中でメカニカルアロイングを行うこともできるが、通常、空気の添加は必要ない。また、メカニカルアロイング処理は、本発明においては、通常1回で十分であるが、場合によっては、大気にさらす等の工程を間に挟んで、複数回行うことも可能である。

【0019】 メカニカルアロイング後の排出は、通常、大気中へ行うことができる。メカニカルアロイング処理された粉末の微細化が著しく進行していると（平均粒径15 $\mu\text{m}$ 以下）、排出された粉末が瞬間発火するケースがあるため、処理された粉末および容器内部が十分冷えてから排出を行うのが望ましい。回収容器も冷却機能を有するものが好ましい。

【0020】 得られたメカニカルアロイング処理後の粉末のうち、粒径が約300 $\mu\text{m}$ 以下のものを選別して、以後の工程において用いることが好ましい。もちろん場合によっては、たとえば、106 $\mu\text{m}$ 以下などのより細かい粉末を選別して使用することがより好ましい場合もある。ふるいなどを用いて分級することができる。

【0021】 このようにして製造されたアルミニウム合金粉末は、金型プレス等により加圧成形して、ピレットまたはブロック体に成形することができる。形状は、特に限定されないが、たとえば、円柱状とする。このピレットまたはブロック体をアルミニウム缶へ封入して（キャンニング）、その後脱ガスすることができるが、この工程は必ずしも必要ではない。キャンニングの有無に関わらず、ピレットまたはブロック体を、400~500℃で、3時間以上、真空中で加熱し、脱ガスする。

【0022】 上述の脱ガスが済んだピレットまたは缶を、熱間塑性加工することにより、粉末の圧粉体から製品としての合金素材を得る。一般的な手法として、たとえば、熱間押し出し法、粉末鍛造法、熱間静水圧プレス (HIP) 等が考えられる。熱間押し出し法の場合、押し出し比は、約10以上、押し出し温度は、400~500℃が特に好ましい。

【0023】

【実施例】

(実験例1) 以下にまとめた条件で、異なる分散剤を用いて得られた合金の試料1 (実施例) および試料2 (比較例) を作成し、炭素量および酸化アルミニウム量、引

50

5

張強さ、硬さを測定した。

【0024】マトリックス：純アルミニウム（純度99.99%、平均粒径30 $\mu$ m）

補助強化粒子：Mg<sub>2</sub>Si粉末（最大粒径5 $\mu$ m）

分散剤

試料1用：メタノール：水=1：1（体積比）

試料2用：メタノール

分散剤の添加量：メタノールを基準として、粉末300gに対して9cc（メタノール量はいずれの試料に対しても同じとした。）

メカニカルアロイングの条件

アジテータ回転数：250rpm

5時間メカニカルアロイングを行った後、排出した。

メカニカルアロイング仕込み時の目標組成

Al-20重量%Mg<sub>2</sub>Si

ここで、補助強化粒子として用いられたMg<sub>2</sub>Si粉末は、Mg粉とSi粉をMg-38重量%Siとなるように混合し、熱間塑性加工中にMg<sub>2</sub>Siとなったものである。実験結果を表1から3にまとめる。

【0025】

【表1】

表1：炭素量およびAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量

（メカニカルアロイング処理後の分析値より）

	炭素量（重量%）	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 量（重量%）
試料1	0.48	0.54
試料2	0.56	0.21

【0026】

【表2】

表2：引張強さ（MPa）

	室温	300℃
試料1	555	225
試料2	530	197

【0027】

【表3】

表3：硬さ

試料1	Hv 153
試料2	Hv 132

(4)

特開平9-31567

6

【0028】図2および図3には、上記の試料1および2の金属組織の顕微鏡写真（1000倍）を示す。この図2と図3の写真において、白いバックグラウンドは、アルミニウムのマトリックスであり、その中に比較大きく中心が白く見えるシリコン粒子が見え、細かく黒い点がMg<sub>2</sub>SiまたはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の粒子である。本発明の実施例である試料1の方が、比較例である試料2に比べ、1 $\mu$ m以下の微細な酸化アルミニウム粒子が多く分散していることが、細かい黒点が多いことから分かる。

10 【0029】（実験例2）

マトリックス：純アルミニウム（純度99.99%、平均粒径30 $\mu$ m）

補助強化粒子：Mg<sub>2</sub>Si粉末（最大粒径5 $\mu$ m）

分散剤

試料3用：メタノール：水=1：1（体積比）

試料4用：メタノール：水=1：2（体積比）

試料5用：メタノール（比較例）

分散剤の添加量：メタノールを基準として、粉末200gに対して6cc（メタノール量はいずれの試料に対しても同じとした。）

20 【0030】（実験例2）

メカニカルアロイングの条件

アジテータ回転数：250rpm

5時間メカニカルアロイングを行った後、排出した。

メカニカルアロイング仕込み時の目標組成

Al-10重量%Mg<sub>2</sub>Si

ここで、補助強化粒子として用いられたMg<sub>2</sub>Si粉末は、Mg粉とSi粉をMg-38重量%Siとなるように混合し、熱間塑性加工中にMg<sub>2</sub>Siとなったものである。実験結果を表4と5にまとめる。

30 【0031】

【表4】

表4：引張強さ（MPa）

	室温	300℃	500℃
試料3	576	193	17
試料4	520	180	11
試料5	417	120	12

40

【0031】

【表5】

表5：硬さ

試料3	Hv 153
試料4	Hv 149
試料5	Hv 128

50

(5)

特開平9-31567

7

【0032】上記の実験例より、有機溶剤を水で希釈した分散剤を使用することにより、引張強さが上昇することが分かる。ただし、水とメタノールの量の比を1から2にしても、引張強さは上昇していないため、これ以上の希釈は無意味であるようである。

【0033】

【発明の効果】上述のように、本発明によれば、酸化アルミニウムの粉末を原料として使用しなくても済むので、製造工程の簡易化およびコストの面で有利である。また、製造工程中に生成され、製品として得られるアルミニウム合金中に分散している酸化アルミニウム粒子のサイズがきわめて微細であるため、合金の強度および硬さが向上する。そして、酸化アルミニウム粒子が均一に分散し、凝集体ができないので、製品として得られる合\*

8

\* 金素材の信頼性が高くなる。また、本発明者らが既に開発した上述の酸化アルミニウムの粉末を原料としない強化アルミニウム合金の製造方法と比較しても、工程数が削減できるなど、その効果は大きい。さらに、本発明方法により製造されたアルミニウム合金は、軽量・高強度で耐熱性にも優れるため、車両用エンジン部品等に応用できる。

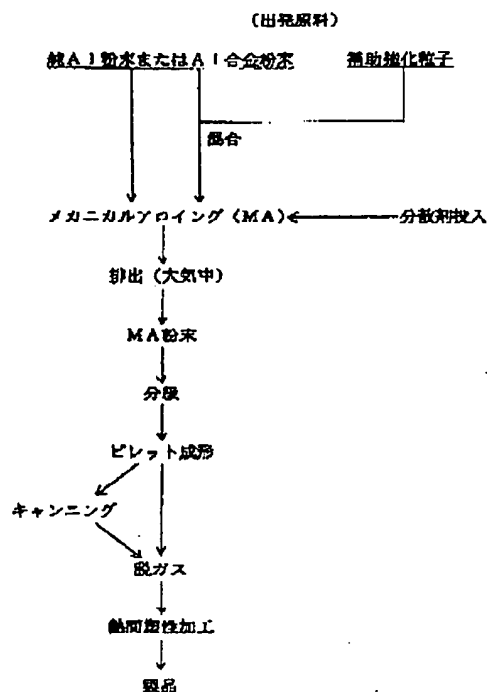
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による高強度アルミニウム合金粉末の製造方法のフローを示す。

【図2】実験例1における試料1の金属組織の顕微鏡写真（1000倍）を示す。

【図3】実験例1における試料2の金属組織の顕微鏡写真（1000倍）を示す。

【図1】



【図2】

顕微鏡写真



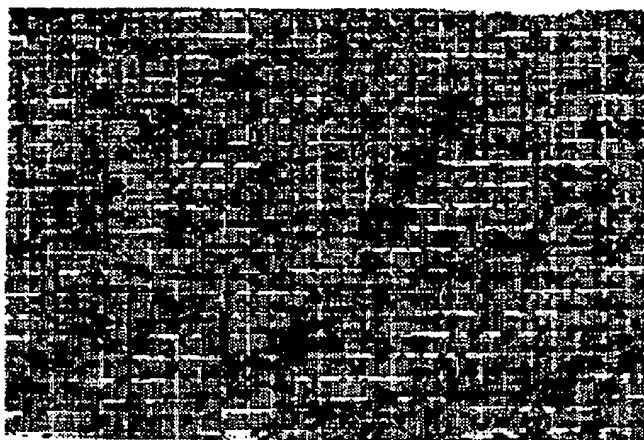
試料1

X1000

(6)

特開平9-31567

【図3】



試料2

X1000

顕微鏡写真